

64. Zur Kenntnis der Dibenzoxanthylumsalze

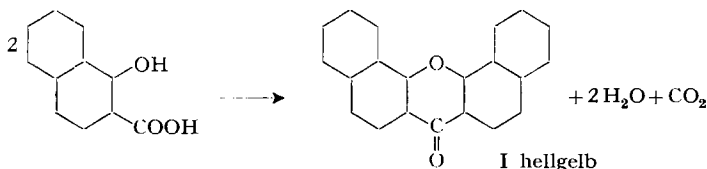
von Mohamed Kamel

(13. II. 59)

Im Rahmen einer Untersuchung über die Beziehung zwischen Konstitution und Farbe bei 3,4,5,6-Dibenzoxanthen-Farbstoffen erschien es notwendig, auch die Absorptionsverhältnisse der auxochromfreien Grundkörper, nämlich des 3,4,5,6-Dibenzoxanthylumperchlorats (V) und des 9-Phenyl-3,4,5,6-dibenzoxanthylumperchlorats (VI) zu kennen. Zur Synthese dieser beiden bisher unbekanntenen Farbsalze wurde vom 3,4,5,6-Dibenzoxanthon (I) ausgegangen.

BENDER¹⁾ erhielt dieses Dibenzoxanthon beim mehrstündigen Erhitzen von α -Naphthyl-äthyl-carbonat. Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift wurden aber nur Ausbeuten von bestenfalls 3% erhalten. V. KOSTANECKI²⁾ gelangte zur gleichen Substanz durch Destillation von 1-Hydroxy-2-naphtoesäure mit Essigsäureanhydrid. Jedoch auch diese Methode ergibt nur höchst unbefriedigende Resultate. FOSSE³⁾ empfiehlt Erhitzen von Tri- α -naphthylphosphat mit Pottasche auf 350°. Dieses Verfahren ist immerhin etwas umständlich. Durch Erhitzen von α -Naphthol mit entwässelter Oxalsäure und konz. Schwefelsäure erhielt CLAR⁴⁾ eine Substanz, die nach dem Analysenergebnis und ihrem Verhalten gegen Phenylmagnesiumbromid ein Dibenzoxanthon sein könnte, und das er dementsprechend für 3,4,5,6-Dibenzoxanthon hielt. Es ist jedoch mit den Produkten der vorerwähnten Autoren nicht identisch.

Es wurde nun gefunden, dass 3,4,5,6-Dibenzoxanthon in einfacher Weise zugänglich ist, wenn man 1-Hydroxy-2-naphtoesäure etwa eine halbe Std. auf 300° erhitzt. Hierbei wird Wasser und CO₂ abgespalten, nebenher bildet sich α -Naphthol:



Die Ausbeute beträgt 20 bis 25%, was immerhin erträglich ist. Smp. und Eigenschaften stimmen mit denen des nach BENDER dargestellten Präparates überein.

In Anlehnung an das von MUSTAFA, ASKER & SOBH⁵⁾ angegebene Verfahren wurde das 3,4,5,6-Dibenzoxanthon mit Lithiumaluminiumhydrid in das entsprechende Xanthen II überführt. Mit Natriumamalgam und Alkohol wurde das 3,4,5,6-Dibenzoxanthenol erhalten (III).

Das 9-Phenyl-3,4,5,6-dibenzoxanthenol (IV) schliesslich liess sich durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Dibenzoxanthon in üblicher Weise darstellen.

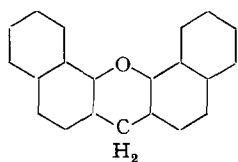
¹⁾ a) G. BENDER, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 696 (1880); b) *idem, ibid.* **19**, 2265 (1886).

²⁾ ST. V. KOSTANECKI, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 1640 (1892).

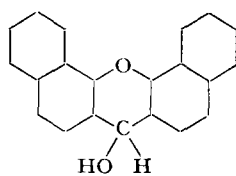
³⁾ R. FOSSE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **136**, 1006 (1903).

⁴⁾ E. CLAR, Ber. deutsch. chem. Ges. **62**, 350 (1929).

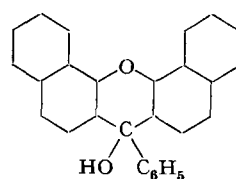
⁵⁾ A. MUSTAFA, W. ASKER & M. E. SOBH, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5121 (1955).



II farblos

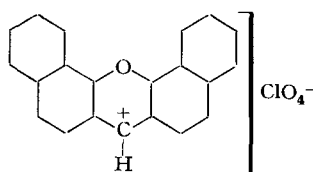
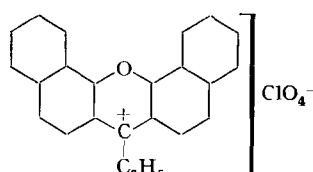
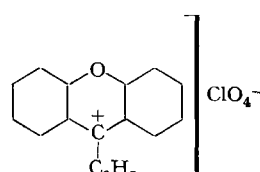


III farblos



IV farblos

Mit Überchlorsäure (70-proz.) in Eisessig unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid konnten die beiden Xanthenole bequem in die beiden Perchlorate V und VI überführt werden.

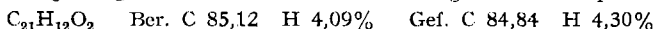
V orange, λ_{\max} 470 $m\mu$ VI orange, λ_{\max} 478 $m\mu$ VII gelb, λ_{\max} 448 $m\mu$

Das 3,4,5,6-Dibenzoxanthylumperchlorat (V) zeigt in Eisessiglösung eine schön ausgeprägte Absorptionsbande im violetten und blauen Spektralteil mit λ_{\max} 470 $m\mu$. Das gleiche gilt für das 9-Phenyl-3,4,5,6-Dibenzoxanthylumperchlorat (VI); hier ist das Maximum nach 478 $m\mu$ verschoben. Der Phenylkern in 9-Stellung bewirkt also nur einen bathochromen Effekt von 8 $m\mu$. Bei beiden Perchloraten ist die Lösungsfarbe in Eisessig orange.

Das 9-Phenylxanthylumperchlorat (VII) löst sich in Eisessig mit gelber Farbe, das Maximum liegt bei 448 $m\mu$ ⁶⁾. Die Anellierung von zwei Benzolringen in 3,4- und 5,6-Stellung bewirkt also eine Verschiebung des Maximums von nur 30 $m\mu$ nach längeren Wellen.

Mit der Synthese der beiden Perchlorate V und VI ist nunmehr die Möglichkeit gegeben, die Wirkung von Auxochromen in den 3,4,5,6-Dibenzoxanthanfarbstoffen zu erfassen. Über diese interessante Körperklasse hoffen wir in Bälde berichten zu können.

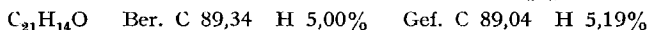
Experimentelles. – 3,4,5,6-Dibenzoxanthon (I). 15 g 1-Hydroxy-2-naphtoesäure (FLUKA) werden in einem Destillierkolben (150 ml) auf der offenen Flamme im Laufe einer Viertelstunde auf 300° erhitzt. Diese Temperatur wird eine halbe Std. konstant gehalten. Unter ziemlich lebhafter Reaktion entweicht CO_2 und H_2O , und der Geruch von α -Naphthol wird bemerkbar. Nach dem Abkühlen wird mit etwa 20 ml Alkohol ausgekocht. Das in Alkohol schwer lösliche Reaktionsprodukt wird aus Benzol umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Smp. 240° (mit dem nach BENDER^{1a)} synthetisierten Produkt keine Depression). Ausbeute 20–25%. In Alkohol schwer löslich mit blaugelber Farbe, besser löslich in Benzol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im ersten Augenblick orange, dann gelb mit grüner Fluoreszenz. Bei Zugabe von Überchlorsäure (70-proz.) zu Eisessiglösung des Xanthons kristallisiert das gelbe Xanthonperchlorat aus.



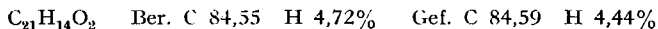
3,4,5,6-Dibenzoxanthon (II). 0,75 g gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid (FLUKA) wird mit 30 ml absolutem Äther $\frac{1}{2}$ Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen lässt man langsam eine Lösung von 1 g 3,4,5,6-Dibenzoxanthon in 30 ml absolutem Benzol dazufliessen; dann lässt man

⁶⁾ K. HENKEL & R. WIZINGER, Privatmitteilung.

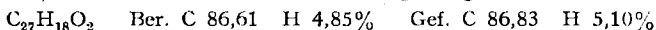
das Gemisch 3 Std. sieden. Am andern Morgen wird mit einer verdünnten Ammoniumchlorid-lösung zersetzt. Die Äther-Benzolschicht wird mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und auf etwa 10 ml eingengt. Das abgeschiedene Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln. Smp. 137°. Ausbeute ca. 0,9 g. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (Oxydation).



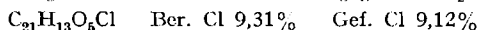
3,4,5,6-Dibenzoxanthenol (III). Darstellung durch Reduktion von I mit Na-Amalgam und Alkohol. Dieser Carbinolkörper wurde nach den Angaben für die Reduktion von Xanthon (Org. Synth. **1**, 554) z. B. aus 0,3 g Natrium, 25 g Quecksilber und 1 g in 6 ml 95-proz. Alkohol suspendiertem 3,4,5,6-Dibenzoxanthon dargestellt. Umkristallisieren aus Benzol. Farblose Nadeln. Smp. 225–227° (Sintern bei 215°). Ausbeute an Rohprodukt 83%. Mit I grosse Smp.-Depression. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform. In konz. Schwefelsäure orangefarbene Lösung; beim Verdünnen mit Wasser Abscheidung orangefarbener Kriställchen, die nach wenigen Min. farblos werden.



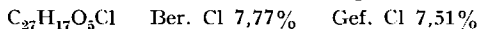
9-Phenyl-3,4,5,6-dibenzoxanthenol (IV). Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 4,5 g Brombenzol und 0,75 g Magnesium in 40 ml Äther lässt man langsam die Lösung von 1,5 g 3,4,5,6-Dibenzoxanthon in 50 ml Benzol fliessen, erhitzt 3 Std. und lässt über Nacht stehen. Zersetzen mit verdünnter Ammoniumchloridlösung; Äther-Benzolschicht abtrennen; mit Wasser auswaschen; trocknen über Natriumsulfat und einengen auf etwa 10 ml. Bei vorsichtigem Zusetzen von Petroläther scheidet sich das farblose Rohprodukt aus. Ausbeute ca. 1,5 g. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther farblose Würfel. Smp. 215°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Petroläther. In konz. Schwefelsäure orangefarbene Lösung (mit schwach grüner Fluoreszenz); beim Verdünnen bleibt die Lösung orangefarben.



3,4,5,6-Dibenzoxanthyliumperchlorat (V). Zu einer Suspension von 0,5 g III in 2 ml Eisessig und 0,5 ml Essigsäureanhydrid gibt man 0,3 ml Überchlorsäure (70-proz.) in 1 ml Essigsäure in kleinen Anteilen und erwärmt bis zum Sieden: orangefarbene Nadeln. Umkristallisieren aus Eisessig-Essigsäureanhydrid. Smp. 250° (sintert bei 220°). Ausbeute 0,45 g. Lösung in Eisessig orange; λ_{max} 470 m μ . Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangegelb; + H₂O: farblos; Niederschlag.



9-Phenyl-3,4,5,6-dibenzoxanthyliumperchlorat (VI). Zu einer Lösung von 0,5 g IV in einem Gemisch von 1 ml Benzol und 1 ml Aceton gibt man 0,3 ml Überchlorsäure (70-proz.) gelöst im gleichen Gemisch: orangefarbene Kristalle. Umkristallisieren aus Nitrobenzol + etwas Benzol. Smp. 333–337° (sintert bei 330°). In Alkohol, Aceton, Eisessig schwer löslich, orange. Lösung in konz. Schwefelsäure orange mit schwach grüner Fluoreszenz; + H₂O: orange. λ_{max} 478 m μ (in Eisessig).



Zusammenfassung

Ausgehend von 3,4,5,6-Dibenzoxanthon, für welches eine einfache Darstellungsmethode angegeben wird, werden das 3,4,5,6-Dibenzoxanthyliumperchlorat und das 9-Phenyl-3,4,5,6-dibenzoxanthyliumperchlorat aufgebaut.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel